

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

552512

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090050 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 1/02**,
C08J 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003610

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. April 2004 (06.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 476 9. April 2003 (09.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG** [DE/DE];
Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEINER**, Norbert [AT/DE]; Bernhardstrasse 20a, 63755 Alzenau (DE). **HERTH**, Gregor [DE/DE]; Sprödenalstrasse 82, 47799 Krefeld (DE). **ZIMMERMANN**, Klaus [DE/DE]; Schulweg 4, 63517 Rodenbach (DE). **JAKOB**, Harald [DE/DE]; Meerholzer Strasse 1, 63594 Hasselroth-Niedermittlau (DE). **OVERDICK**, Ralf [DE/DE]; Brückenstrasse 3, 65719 Hofheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYDROSOLUBLE POLYMERS EXHIBITING IMPROVED SOLUBILITY CHARACTERISTICS, THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE POLYMERE MIT VERBESSERTEM LÖSEVERHALTEN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to hydrosoluble polymers exhibiting improved solubility characteristics, the production and use thereof. The inventive polymers can be of natural or synthetic nature and are provided with a water glass-containing coating. They are used, for example for water and wastewater treatment.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt wasserlösliche Polymere mit einem verbesserten Löseverhalten, deren Herstellung und Verwendung. Die Polymere können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein und weisen eine Beschichtung auf, die Wasserglas enthält. Sie finden Verwendung u.a. bei der Wasser- und Abwasserbehandlung.

WO 2004/090050 A1

Wasserlösliche Polymere mit verbessertem Löseverhalten, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft synthetische und natürliche wasserlösliche Polymere mit einer Beschichtung aus Wasserglas, deren Herstellung und Verwendung. Aufgrund der Beschichtung weisen die Polymere ein deutlich verbessertes Löseverhalten in Wasser und wäßrigen Lösungen auf.

Wasserlösliche Polymere besitzen häufig ein schlechtes Löseverhalten, insbesondere auch dann, wenn sie ein hohes Molekulargewicht aufweisen. In der Praxis ist damit stets ein zusätzlicher Aufwand bei der Herstellung der Gebrauchslösungen vonnöten. Aufgrund dieser Probleme ist häufig der Einsatz spezieller Lösevorrichtungen erforderlich, wie sie etwa in der DE 44 02 547 beschrieben sind.

Polyacrylamide stellen eine große Gruppe unter den wasserlöslichen Polymeren dar. Acrylamidpolymerisate werden in Form ihrer anionischen, kationischen oder amphoteren Copolymere in vielen Bereichen der Fest-Flüssigtrennung eingesetzt. Neben kommunalen Kläranlagen und der Papierindustrie ist die Bergbauindustrie ein weiterer wichtiger Anwender von Flockungshilfsmitteln.

Das Dispergieren der festen Acrylamidpolymerisate in Wasser ist durch deren Neigung zur Klumpenbildung bzw. zur Bildung von Agglomeraten nach dem Berühren mit Wasser sehr erschwert. Die Klumpen des festen Polymerisats entstehen unmittelbar nach dem Einbringen des Polymerpulvers in das Wasser durch Einkapselung ungelöster Feststoffe in einem äusseren Überzug des wassermassen Polymeren, wobei das Eindringen weiteren Wassers in das Agglomerat verzögert wird.

Beispielsweise müssen bei vielen Bergbauanwendungen große Mengen an Flockungshilfsmitteln unter schwierigen Bedingungen gelöst werden, d.h. niedrigen Wassertemperaturen, die teilweise unter 15 °C liegen und ungenügenden

Löseanlagen mit ungenügenden Rührwerken. Oft werden auch Polyacrylamide ohne Rühren in den Lösebehälter gegeben und erst später wird mit dem Rühren begonnen. Das führt dazu, dass sich häufig nicht mehr auflösbare Aggregate
5 bilden. Aus diesen vergelten Agglomeraten resultiert einerseits eine verringerte Wirksamkeit und andererseits ein Verarbeitungsproblem in Form von Verstopfungen in den Löse- und Dosieranlagen.

Im Stand der Technik sind einige Versuche zur Verbesserung des Löseverhaltens
10 von Polyacrylamiden in Wasser beschrieben.

Aus der WO 92/20727 sind beschichtete, wasserlösliche bzw. wasserquellbare Polymerpartikel bekannt. Als Beschichtungsmaterial werden kristalline Substanzen wie etwa Natriumsulfat oder Natriumcarbonat verwendet, wobei bevorzugt in
15 Mischern gesättigte Salzlösungen auf die Polymerpartikel gesprüht werden. Der Anteil an kristallinem Beschichtungsmaterial ist sehr hoch und kann bis zu 55 Gew.% betragen, in den Beispielen sind 10 bis 30 Gew.% ausgewiesen. Die beschichteten Partikel weisen ein verbessertes Dispergiervermögen in wässrigen Lösungen auf, das Auflöseverhalten unter schwierigen Bedingungen ist jedoch
20 nach wie vor unbefriedigend. Ferner stellen die hohen Beschichtungsmittelmengen einen unerwünschten Gewichtsballast dar.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 26 07 757 und DE 26 12 101 sind beim Auflösen in Wasser nicht klumpende Acrylamidpolymerisate bekannt, die
25 durch Behandlung der Acrylamidpulver mit bis zu 30 Gew.% Oxysäuren oder Aminosäuren entstehen. Die Behandlung findet in Gegenwart von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln statt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Nachteile des Standes der
30 Technik zu überwinden und wasserlösliche Polymere mit möglichst geringen Mengen eines Modifizierungsmittels so zu modifizieren, dass sie auch unter den oben geschilderten schwierigen Bedingungen sicher aufgelöst werden können. Weiterhin ist es eine Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Modifizierung der wasserlöslichen Polymere zur Verfügung zu stellen, das ohne Anwendung

umweltschädlicher organischer Lösemittel durchführbar ist und das zu einer im Wesentlichen geschlossenen Oberflächenbeschichtung der Polymerteilchen führt.

5

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass die wasserlöslichen Polymerteilchen mit einer Beschichtung aus Wasserglas versehen werden. Derart beschichtete Polymerteilchen weisen ein hervorragendes Dispergier- und Löseverhalten auf, das insbesondere auch unter erschwerten Auflösebedingungen zum Tragen kommt. Ein Verklumpen der Polymerteilchen in der wässrigen Lösung wird weitgehend unterdrückt.

Es war darüber hinaus völlig überraschend festzustellen, dass bei Verwendung von Wasserglas mit deutlich geringeren Beschichtungsmengen bessere Löseeigenschaften erzielt wurden im Vergleich zu Produkten des Standes der Technik, insbesondere ermöglicht ein steigender Kieselsäureanteil in den Wassergläsern besonders effektive Beschichtungen.

Die Anteil der Beschichtung am beschichteten Polymer kann in weiten Grenzen schwanken und beträgt üblicherweise 0,1 bis 25 Gew. %, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.%.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Wassergläser sind Alkalimetallsilikate, die einen glasigen, d.h. amorphen Zustand aufweisen und durch eine molare Zusammensetzung $n\text{SiO}_2 \times \text{Me}_2\text{O}$ charakterisiert sind, wobei Me für den entsprechenden Alkalimetallrest steht und die Werte für n bei >1 liegen. Das molekulare Verhältnis von SiO_2 zu Me_2O wird auch als Modul bezeichnet. Erfindungsgemäß werden Wassergläser mit einem Modul $M > 1$, bevorzugt mit einem Modul $M \geq 2$ und besonders bevorzugt $M \geq 3$ eingesetzt. Bezüglich der Alkalimetallreste werden üblicherweise Natrium und Kalium, bevorzugt Natrium enthaltende Wassergläser verwendet.

Durch das Coating von wasserlöslichen Polymeren, insbesondere von Homo- und Copolymeren des Polyacrylamids mit Wasserglas bildet sich insbesondere mit

einem Wasserglas mit einem Modul ≥ 3 eine glasartig verschmolzene, sehr
homogene Coatingschicht aus, die den Polymeren ein hervorragendes
5 Löseverhalten unter schwierigen Bedingungen verleihen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Wassergläser mit
mindestens einer weiteren anorganischen und oder organischen wasserlöslichen
Verbindungen kombiniert. Als weitere wasserlösliche Verbindungen werden
10 beispielsweise Alkalimetallsalze aus der Reihe Carbonate, Sulfate, Halogenide,
Mono-, Di- und Triphosphate, Borate, Phosphonate, Carboxylate, Nitrate,
Sulfonate, Acetate, Oxycarbonsäuren, Aminosäuren oder deren Mischungen
verwendet. Bevorzugt werden Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Trinatriumphosphat
und Natriummetaborat eingesetzt. Der Anteil der weiteren anorganischen oder
15 organischen wasserlöslichen Verbindung an der beträgt 1 bis 99 Gew.%, ,
insbesondere 2 bis 70 Gew.% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Oberflächenbeschichtung
der Polymerteilchen aus mindestens zwei Schichten aufgebaut, wobei die erste
20 Schicht aus diesen weiteren wasserlöslichen anorganischen und /oder organischen
Verbindungen besteht. Die zweite, äußere Schicht ist aus Wasserglas oder einer
der zuvor genannten Mischungen aus Wasserglas und einer weiteren
anorganischen und /oder organischen Verbindung zusammengesetzt.

25 Zur Optimierung der Flieseigenschaften der beschichteten Polymerpulver können
sogenannte Rieselhilfsmittel bzw. Antiblockingmittel zugesetzt werden, die ein
Verblocken der erfindungsgemäßen Polymerpartikel im trockenen Zustand bei
Lagerung und Förderung verhindern. Als Hilfsmittel eignen sich organische und
anorganische Substanzen wie etwa Bentonite, Zeolithe, Aerosile und Aktivkohlen.
30 Der Anteil dieser Hilfsmittel beträgt 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 5
Gew.% bezogen auf das Polymerpulver.

Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung, sind sowohl synthetischer als
auch natürlicher Art.

Von den natürlichen Polymeren seien beispielsweise die wasserlöslichen Polysaccharide aus Cellulose, Stärke, Galaktomannan, Chitosan und Xanthan
5 genannt und insbesondere deren wasserlösliche Derivate. Die Derivatisierung kann durch physikalische Verfahren und/oder chemische Verfahren wie beispielsweise Veretherungs- und Veresterungsreagenzien erfolgen und führt zu neutralen, anionischen, nichtionischen und kationischen Produkten. Als chemische Derivate kommen vor allem die vom Typ Carboxyl, Carboxyalkyl, Hydroxyalkyl und deren
10 Mischungen infrage. Beispielhaft seien die Verbindungen Carboxmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxmethylstärke, oxidierte Stärke, Quellstärke, kationische Stärkeether genannt.

Synthetische wasserlösliche Polymere im Sinne dieser Erfindung bauen sich aus
15 wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten Monomeren durch radikalische Polymerisation auf. Je nach Monomierzusammensetzung können dabei nichtionische, kationische, anionische oder amphotere Polymere gebildet werden.

Polyacrylamide stellen eine bevorzugte Gruppe unter den erfindungsgemäß zu
20 verwendenden sythetischen wasserlöslichen Polymeren dar. Unter einem Polyacrylamid im Sinne dieses Patent es versteht man ein wasserlösliches Homo- oder Copolymer, das als einen Monomerbestandteil Acrylamid enthält.

Als anionische Comonomere für Polyacrylamide kommen beispielsweise in Frage
25 (Meth)acrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure.

Alle aufgeführten Säuren können als freie Säuren, als Salze oder deren Mischung polymerisiert werden. Die Neutralisation der Monomere kann mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Aminen, Aminoalkoholen und
30 oder Ammoniak erfolgen. Daneben ist jede weitere Base einsetzbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet, auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist möglich. Bevorzugte anionische Comonomere sind Acrylsäure, Vinylsulfonsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure und /oder deren Salze.

Als nichtionische Comonomere für die Polyacrylamide kommen völlig oder begrenzt wasserlösliche Monomere in Frage, beispielsweise (Meth)acrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, Vinylpyridin, Vinylacetat, Methacrylamid, hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren die Hydroxyethyl- und -propylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, weiter aminogruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie etwa die Dialkylaminoester, z.B. Dimethyl- und Diethylaminoester der Acrylsäure und Methacrylsäure, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat oder z.B. die entsprechenden Amide wie etwa Dimethylaminopropylacrylamid. Begrenzt wasserlösliche Monomere werden nur in dem Umfang eingesetzt wie sie die Wasserlöslichkeit des resultierenden Copolymers nicht beeinträchtigen.

Als Comonomere für kationische Polyacrylamide eignen sich beispielsweise kationisierte Ester der (Meth)acrylsäure wie z.B. von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Diethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, Diethylaminobutyl(meth)acrylat, kationisierte Amide der (Meth)acrylsäure wie z.B. von Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, Diethylaminoethyl(meth)acrylamid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminobutyl(meth)acrylamid, Diethylaminobutyl(meth)acrylamid, kationisierte N-Alkylmono- und diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, wie z.B. von N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, kationisierte N-Vinylimidazole sowie substituierte N-Vinylimidazole, wie z.B. von N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und kationisierte N-Vinylimidazoline, wie z.B. von Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin.

- 7 -

Die basischen Monomere werden in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder

5

Benzylchlorid vorgenommen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die mit Methylchlorid oder Benzylchlorid quaternisierten Monomere verwendet.

- Bevorzugte Comonomere für kationische Polyacrylamide sind die kationisierten
- 10 Ester und Amide der (Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend und insbesondere bevorzugt werden quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid und quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat verwendet.
- 15 Die Polymerisation der zur erfindungsgemäßen Beschichtung einzusetzenden synthetischen wasserlöslichen Polymere erfolgt nach technisch üblichen Methoden, beispielsweise seien die Gelpolymerisation, Suspensionspolymerisation und Emulsionspolymerisation genannt. Bevorzugt sind Produkte aus dem Verfahren der Gelpolymerisation, die z.B. in der DE 35 44 770 beschrieben ist. Die nach diesem
- 20 Verfahren anfallenden Polymergele werden zerkleinert, getrocknet und zu Polymerpulvern gewünschter Teilchengröße zermahlen.

- Darüber hinaus werden aber auch synthetische wasserlösliche Polymerisate, hergestellt nach dem Verfahren der Suspensions- und Emulsionspolymerisation für
- 25 die erfindungsgemäße Beschichtung vorteilhaft verwendet.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymergranulate erfolgt durch Inkontaktbringen der wasserlöslichen Polymerpulver mit der wäßrigen Beschichtungslösung von Wasserglas oder der Mischung aus Wasserglas und
- 30 einer weiteren anorganischen oder organischen wasserlöslichen Verbindung. Die Teilchengröße der Polymerpulver ist für den Vorgang der Beschichtung unkritisch. Aus anwendungstechnischer Sicht werden je nach Art und Verwendung der wasserlöslichen Polymere Pulver mit unterschiedlicher Teilchengrößenverteilung eingesetzt. Polyacrylamid liegt beispielsweise bevorzugt als granulares Produkt mit

- 8 -

90 Massenprozent < 2.0 mm, besonders bevorzugt < 1.6 mm vor. Für viele Anwendungen werden Feinanteile, insbesondere unter 200 µm aus dem Polymerpulver abgetrennt.

- 5 Der Vorgang des Inkontaktbringens von Polymerpulver und Beschichtungslösung wird bei gleichzeitiger Durchmischung in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise durchgeführt, wobei die Durchmischung beispielsweise mittels mechanischer Mischeinrichtungen oder etwa mittels einer Wirbelschicht erfolgt. Geeignete mechanische Mischaggregate zum Aufbringen der Beschichtungslösung sind z.B.
- 10 Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymerisat-Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Bevorzugt wird während des Mischens der Komponenten bereits mit der
- 15 Entfernung des durch die Beschichtungslösung eingetragenen Wassers begonnen. Dazu haben sich beheizbare Mischer und insbesondere das Wirbelschichtverfahren als geeignet erwiesen.

- Die Beschichtungslösung wird für den Mischvorgang mit dem Polymerpulver
- 20 üblicherweise auf einen Konzentrationsbereich von 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise auf 2 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.% eingestellt. Beschichtungslösungen mit niedrigen Wasserglaskonzentrationen ermöglichen die Herstellung von für den Lösevorgang besonders effektiven Beschichtungen.
 - 25 Die Zugabe der Beschichtungslösung erfolgt bevorzugt über Sprüheinrichtungen, die im Zusammenwirken mit dem mechanischen Mischvorgang oder der Wirbelschicht eine gleichmäßige Verteilung der Lösung auf die Polymerteilchen ermöglicht.
 - 30 Nachdem die Beschichtungslösung mit den Polymerteilchen vermischt worden ist, erfolgt die Trocknung, sofern dies nicht bereits während des Mischvorganges geschehen ist. Bei der Trocknung ist darauf zu achten, daß die wasserlöslichen Polymerteilchen thermisch nicht überbelastet und geschädigt werden. Polyacrylamide werden üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 50°C bis

- 9 -

150°C, bevorzugt 80°C bis 120°C getrocknet. Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann in Abhängigkeit vom Wassergehalt und dem Trocknertyp mit wenigen Versuchen leicht ermittelt werden. Die thermische Behandlung kann in

- 5 üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbettrockner, Tellerrockner, Paddeltrockner oder Infrarottrockner genannt.

- 10 In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere erfolgt die Beschichtung mit dem Beschichtungsmittel in der Wirbelschicht. Dies kann diskontinuierlich und kontinuierlich erfolgen.

- Das Polymerpulver wird dabei in einer Wirbelschicht, d.h. in einem aufwärtsgerichteten, heißen Luft- oder Inertgasstrom in der Schwebe gehalten. In
15 diesem Zustand sind die Feststoffpartikel voneinander getrennt und so beim Einsprühen der Beschichtungslösung in das Wirbelbett für die Sprühtropfen rundum zugänglich. Ausserdem ist in diesem Zustand der Wärme- und Stoffaustausch zwischen den Feststoffpartikeln und dem Gasstrom intensiv. Wenn nun ein schwebendes Partikel von einem Sprühtropfen getroffen wird, verteilt sich das
20 flüssige Produkt des Sprühtropfens auf der Oberfläche des Polymerteilchens durch Spreitung. Wegen des intensiven Wärme- und Stoffaustausches mit dem umgebenden Gasstrom kommt es zu einer Verfestigung des Flüssigkeitsfilms durch Trocknung. Durch vielfaches Aufsprühen verdichtet sich die wachsende Hüllschicht auf dem Polymerteilchen bis sich eine homogene geschlossene Beschichtung
25 ausgebildet hat.

- Die Zulufttemperaturen in der Wirbelschichtapparatur werden so ausgewählt, dass einerseits eine zügige Beschichtung und simultane Trocknung erfolgt und andererseits keine Beeinträchtigung des Eigenschaftsprofils der wasserlöslichen
30 Polymere durch Überhitzung eintritt. Die Zulufttemperatur liegt für gewöhnlich in einem Bereich von 40°C bis 150°C, vorzugsweise bei 60°C bis 110°C und besonders bevorzugt bei 70°C bis 90°C. Bei sehr temperaturempfindlichen wasserlöslichen Polymeren muß gegebenenfalls von diesen Temperaturbedingungen abgewichen werden.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren mit Hilfe der Wirbelschicht bietet gegenüber den anderen Mischverfahren den Vorteil, dass durch die Verwendung

- 5 von Wasserglas eine wesentlich homogenere Beschichtung der Polymerteilchen bei geringerem Auftrag erreicht wird.

Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden

Wirbelschichtverfahren wird auf den einschlägigen Stand der Technik hingewiesen,

- 10 etwa in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume B4, Seite 239 – 274, sowie der Artikel von H. Uhlemann „Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation“ in Chem.-Ing.Tech. 62(1990), Nr.10, S. 822 - 834.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die

- 15 wasserlöslichen Polymere im suspendierten Zustand beschichtet, beispielsweise in Form der bei der Suspensionspolymerisation der wasserlöslichen Monomere anfallenden Suspensionen in organischem Lösemittel. Man dosiert dabei die Beschichtungslösung in die gerührte Suspension, wodurch eine Verteilung auf die einzelnen Polymerteilchen stattfindet. Gegebenenfalls ist bei diesem Vorgang der
- 20 Zusatz von Emulgatoren für eine bessere Verteilung der Beschichtungslösung in der Suspension erforderlich. Die Entwässerung der so beschichteten Polymerteilchen geschieht bevorzugt im suspendierten Zustand durch azeotrope Destillation. Anschließend werden die Polymerteilchen durch Filtration abgetrennt und von anhaftendem Lösemittel befreit.

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Emulsionen von wasserlöslichen synthetischen Polymeren, die nach einer Sprühtrocknung oder einer Trocknung in der Wirbelschicht in die Pulverform überführt wurden, eingesetzt und im erfindungsgemäßen Verfahren mit dem erfindungsgemäßen

- 30 Beschichtungsmittel beschichtet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Polymerteilchen eingesetzt, die bereits mit einer Schicht aus den zuvor genannten weiteren wasserlöslichen anorganischen und oder organischen Verbindungen versehen

- 11 -

sind. Mit der anschließend durchgeführten erfindungsgemäßen Wasserglasbeschichtung wird eine besonders homogene Beschichtung der Polymerteilchen erzielt.

- 5 Die erfindungsgemäßen beschichteten wasserlöslichen Polymere sind aufgrund ihres hervorragenden Löseverhaltens unter schwierigen Bedingungen in vielen Anwendungsbereichen einsetzbar, u.a. vorteilhaft bei der Wasser- und Abwasserbehandlung, insbesondere als Flockungshilfsmittel in der Bergbau-, Papier- und Klärwerksindustrie einsetzbar. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen
- 10 Polymere auch sehr gut für Anwendungen im Bereich der wasserlöslichen Verdickungs- und Klebemittel geeignet.

Beispiele

15

Löseverhalten

Das Löseverhalten unter schwierigen Bedingungen wurde wie folgt bestimmt: In einem 1L Glasgefäß wurde ein Liter kaltes Leitungswasser (10 bis 15°C) vorgelegt. Ohne zu Rühren wurden 1,0 g des entsprechenden

- 20 Polyacrylamidpulvers in das Lösewasser gegeben. Nach drei Minuten wurde mit einem Fingerrührer aufgerührt (300 Upm) und das Verhalten des Produktes beobachtet.

Es wird wie folgt bewertet:

- 25 schlecht: Es bilden sich große vergelte Agglomerate, die sich nicht mehr vom Boden lösen.

mittel: Das Produkt löst sich zwar vom Boden ab, bildet aber vergelte Agglomerate

gut: Das Produkt löst sich vom Boden ab und bildet nur vereinzelte Gelagglomerate (max. 5 Aggregate)

- 30 sehr gut: Das Produkt zerfällt vollständig in die einzelnen Partikel und bildet keine Gelagglomerate

Beispiel 1

Beschichtung eines anionischen Polyacrylamids aus Acrylamid und Acrylsäure (Praestol® 2510)*

5

Das Praestol 2510 (Ansatz jeweils 1500g Gesamtmenge incl. Beschichtung) wurde in einem Aeromatic-Laborwirbelschichttrockner Strea 1 bei einer Zulufttemperatur von 100°C auf eine Produkttemperatur von 60°C erwärmt. Nach Erreichen der Produkttemperatur wurde mit dem Sprühen der jeweiligen Lösung in die

10 Wirbelschicht begonnen. Zum Versprühen wurde eine Zweistoffdüse verwandt, die zu versprühenden Lösungen wiesen eine Konzentration von 5 Gew.% auf. Während des Sprühvorganges wurde die Produkttemperatur durch eine entsprechende Sprühdauer bei 60°C gehalten. Die Beschichtungsdauer betrug bei 10% Beschichtungsmittel 56 Minuten, bei 3% 24 Minuten. Nach beendetem

15 Sprühen wurde die Düse entfernt, die Lufteingangstemperatur auf 85°C reduziert. Bei dieser Einstellung stellte sich für die Nachtrocknung (30 Minuten) eine Produkttemperatur von 75°C ein.

Beschichtung	Löseverhalten*
10 Gew. % Natriumsulfat	mittel
10 Gew. % Natriumcarbonat	mittel
10 Gew.% einer Mischung aus 7 Tln Natriumcarbonat und 3 Tln Natriumwasserglas (Modul 2)	gut
3 Gew. % Natriumwasserglas (Modul 2)	sehr gut
ohne Coating	schlecht

20 *: Praestol® 2510 ist ein Flockungshilfsmittel der Degussa AG, Fa. Stockhausen GmbH&Co.KG

Beispiel 2

Beschichtung eines kationischen Polyacrylamids aus Acrylamid und quaterniertem

25 Dimethylaminopropylacrylamid (Praestaret® PK 422)*

Die Versuchsdurchführung erfolgt in Anlehnung an Beispiel 1, wobei die Produkttemperatur während des Sprühvorgangs bei 52 bis 54 °C gehalten wurde. Die Beschichtungsdauer betrug bei 10% Beschichtungsmittel 56 Minuten, bei 3% Beschichtungsmittel 23 Minuten bzw. 30 Minuten. Die zu versprühenden Lösungen wiesen eine Konzentration von 5 Gew.% auf.

Beschichtung	Löseverhalten *
10 Gew.%Natriumsulfat,	mittel
10 Gew. % einer Mischung aus 7 Tln Natriumcarbonat und 3 Tln Natriumwasserglas (Modul 2)	gut
3 Gew. % Natriumwasserglas (Modul 2)	sehr gut
3 Gew. % Natriumwasserglas (Modul 2), verlängerte Sprühzeit von 30 Min	sehr gut
ohne Coating	schlecht

*: Praestaret® PK 422 ist ein Flockungshilfsmittel der Degussa AG, Fa.

10 Stockhausen GmbH&Co.KG

15

20

Ansprüche

1. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres, dadurch gekennzeichnet, dass die
5 Beschichtung Wasserglas enthält.
2. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserglas einen Modul SiO_2 zu MeO_2 von $M > 1$, bevorzugt von $M \geq 2$ und besonders bevorzugt $M \geq 3$ aufweist.
- 10 3. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserglas ein Natriumwasserglas ist.
4. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 1 bis 3, dadurch
15 gekennzeichnet, dass die Beschichtung 0,1 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.% des beschichteten Polymers beträgt.
5. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 1 bis 4, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein weiteres anorganisches und/oder organisches wasserlösliches Salz enthält.
6. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere anorganische und/oder organische
25 wasserlösliche Salz in einer separaten Schicht unterhalb der äußeren, Wasserglas enthaltenden Schicht angeordnet ist.
7. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere anorganische oder organische wasserlösliche
30 Salz aus der Gruppe der Alkalimetallsalze der Carbonate, Sulfate, Halogenide, Mono-, Di- und Triphosphate, Borate, Phosphonate, Carboxylate, Nitrate, Sulfonate, Acetate, Oxycarbonsäuren, Aminosäuren ausgewählt ist und sein Anteil an der Beschichtung 1 bis 99 Gew.%, bevorzugt 2 bis 70 Gew.% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.% beträgt.

8. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einem Antiblockingmittel behandelt ist.
- 5 9. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer ein Homo- oder Copolymerisat von Acrylamid ist.
- 10 10. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat anionisch ist.
11. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es unter Verwendung von Acrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure und/oder deren Salzen hergestellt wurde.
- 15 12. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat kationisch ist.
13. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es unter Verwendung von kationisierten Estern oder Amiden der (Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend, bevorzugt quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid und quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat hergestellt wurde.
- 20 14. Beschichtetes wasserlösliches Polymeres nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer ein modifiziertes Polysaccharid ist.
- 25 15. Verfahren zur Herstellung der Polymere nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer unter Durchmischung mit einer wässrigen Lösung des Beschichtungsmittels beschichtet wird und eine Beschichtung gegebenenfalls mehrfach durchgeführt wird.
- 30

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wäßrige Lösung des Beschichtungsmittels eine Konzentration von 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.% aufweist.

5 17. Verfahren nach Anspruch 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmischung bei erhöhter Temperatur durchgeführt und gleichzeitig Wasser verdampft wird.

18. Verfahren nach Anspruch 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Durchmischung in einer Wirbelschicht durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Zulufttemperatur in der Wirbelschicht 40°C bis 150°C, vorzugsweise bei 60°C bis 110°C und besonders bevorzugt bei 70°C bis 90°C beträgt.

15

20. Verwendung der Polymere nach Anspruch 1 bis 14 zur Wasserbehandlung, insbesondere als Flockungsmittel in Wässern der Papierindustrie, der Bergbauindustrie und der Klärwerksindustrie.

20 21. Verwendung der Polymere nach Anspruch 1 bis 14 als Verdickungsmittel und Klebemittel.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D1/02 C08J7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 32 513 A (HENKEL KGAA) 14 February 2002 (2002-02-14) claims 1,6 paragraphs '0002!', '0028!', '0031!', '0048!', '0052!', '0054!', '0056! -----	1,3,5, 14,15, 17,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197706 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1977-10134Y XP002295460 & JP 51 149348 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO) 21 December 1976 (1976-12-21) abstract -----	1,9,20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2004

Date of mailing of the international search report

24/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003610

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10132513	A	14-02-2002	DE	10132513 A1	14-02-2002
			WO	0210220 A1	07-02-2002
			EP	1309628 A1	14-05-2003
<hr/>					
JP 51149348	A	22-12-1976	JP	992196 C	27-03-1980
			JP	54027864 B	12-09-1979
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003610

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D1/02 C08J7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 32 513 A (HENKEL KGAA) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Ansprüche 1,6 Absätze '0002!, '0028!, '0031!, '0048!, '0052!, '0054!, '0056! -----	1,3,5, 14,15, 17,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197706 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1977-10134Y XP002295460 & JP 51 149348 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO) 21. Dezember 1976 (1976-12-21) Zusammenfassung -----	1,9,20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akdenzeichen

PCT/EP2004/003610

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10132513	A	14-02-2002	DE	10132513 A1	14-02-2002
			WO	0210220 A1	07-02-2002
			EP	1309628 A1	14-05-2003
<hr/>					
JP 51149348	A	22-12-1976	JP	992196 C	27-03-1980
			JP	54027864 B	12-09-1979
<hr/>					